

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-067863

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 10-255955

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 25.08.1998

(72)Inventor : HITOMI SHUJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery for which its safety is never deteriorated due to dendrites at the final stage of charging and high capacity can be realized.

SOLUTION: In this nonaqueous electrolyte secondary battery, its negative electrode is formed of a carbon material carrying copper(Cu), nickel(Ni), iron(Fe), chromium(Cr), titanium(Ti), zirconium(Zr), vanadium(V), beryllium(Be), potassium(K), plutonium(Pu), niobium(Nb), or an alloy containing those metals.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-67863

(P2000-67863A)

(43)公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-ム(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-255955

(22)出願日 平成10年8月25日(1998.8.25)

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 人見 周二

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA02 BB01 BB13 BC01 BC05
BD00

5H014 AA01 AA02 CC01 EE05 EE08
HH04

5H029 AJ03 AK03 AL06 AM03 AM05
AM07 CJ22 DJ06 DJ08 DJ16
EJ01 HJ19

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】充電末期にデンドライトの形成により安全性を損なわれることのない、高容量化の可能な非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】非水電解質二次電池において、銅(Cu)またはニッケル(Ni)または鉄(Fe)またはクロム(Cr)またはチタン(Ti)またはジルコニウム(Zr)またはバナジウム(V)またはベリリウム(Be)またはカリウム(K)またはプルトニウム(Pu)またはニオブ(Nb)またはこれらの金属を含む合金を担持した炭素材料を負極とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属粒子が担持されてなる炭素材料を負極に用いる非水電解質二次電池であって、金属粒子が銅

(Cu)またはニッケル(Ni)または鉄(Fe)またはクロム(Cr)またはチタン(Ti)またはジルコニウム(Zr)またはバナジウム(V)またはベリリウム(Be)またはカリウム(K)またはプルトニウム(Pu)またはニオブ(Nb)またはこれらの金属を含む合金であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】炭素材料を用いて負極を作製した後、該負極に金属粒子を担持させることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項3】金属粒子をあらかじめ炭素材料に担持させ、該炭素材料を用いて負極を作製することを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項4】上記担持が高分散担持であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】充電状態において、炭素材料表面に金属リチウムを析出させて用いることを特徴とする請求項1または請求項4記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】負極の充電深度を80%以上として用いることを特徴とする請求項1記載または請求項4記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

*



充電により正極中のリチウムがイオンとなって電解液中に溶け出し、電解液中のリチウムイオンが負極の炭素に吸蔵される。放電時には逆の反応が生じる。

【0005】正極活物質に用いる $Li(1-x)CoO_2$ の理論容量は $274mAh/g$ ($x=0$)であるが、100%充電を行うためには電池の状態で4.8V以上の高電圧が必要となる。ところが、前記電圧値以上で充電を行うと、電解液の分解が生じ、さらに相変化による可逆容量の低下を招くため、実際の電池では上限電圧を4.1~4.2Vに規定し、 $x=0.5$ 前後の安定領域で正極活物質を利用している。

【0006】この反応の過程では、リチウムは常にイオンの形で存在し、さらには金属リチウムを析出して、デンドライトを生じることのないために、リチウム電池に比べて安全性は大きく向上している。

【0007】しかし、高エネルギー密度の電池であること、および可燃性の有機電解液を持っているために、安全性に対しては細心の配慮が必要となる。たとえば、負極の炭素材料として黒鉛を用いた場合、その理論容量は $372mAh/g$ であるが、充電深度の高い充電末期における電位がリチウムの電位に近いと、充電時に黒鉛表層に金属リチウムが析出してデンドライトの形成を引き起こす。従って、安全性を損ねることのないようにす

*【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル電子機器の発達とともに、高性能電池の開発が望まれている。この要望を満たすものとして、リチウム二次電池が挙げられる。リチウムは金属の中で最も卑な電位を示し、比重も0.534と小さいので、これを電池の負極活物質として用いるリチウム二次電池は、従来の水溶液を使用した電池に比べて大きなエネルギー密度が期待できる。しかし、リチウム二次電池は充放電を繰り返すとリチウムのデンドライトが析出するために、サイクル劣化や内部短絡による安全性の問題があり、コイン型電池を除いて実用化されていない。

【0003】一方、負極に炭素材料を、正極に層状構造を有する複合酸化物であるコバルト酸リチウムを、電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒からなる有機電解液を用いたリチウムイオン電池は、従来の水溶液を使用した電池に比べて作動電圧が高く、エネルギー密度が高い電池として実用化されている。

【0004】リチウムイオン電池の充放電反応を次に示す。

放電



充電

るため、充電深度を70%程度にして用いている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】負極に炭素材料を用いているリチウムイオン電池は、負極に金属リチウムを用いたリチウム電池より負極の理論容量と電池電圧が低い。そのため、リチウムイオン電池において負極の容量を向上させるには、充電深度を高め、充電末期に負極の炭素材料表層に金属リチウムを析出させる方法が取られている。ただし、安全性を損なわぬようデンドライトを生じさせることなく負極の充電深度をさらに高くする方法が必要となる。しかし、先に述べたように従来の負極材料では充電深度を高くすると、デンドライトが形成されて安全性が損なわれるという問題があった。

【0009】従来の炭素材料を負極に用いて、その充電深度を深くして充電を行うと、まず充電末期において炭素材料表層に核となる金属リチウムが析出する。この金属リチウムは周辺の炭素材料に比べて金属リチウムの析出に対する活性が高く、そのために、さらに充電をおこなった際に、金属リチウムは炭素材料の表層全体に均一に析出せず、その核を中心に優先的に金属リチウムが析出して、デンドライトの形成が進行するという問題があった。

【0010】以上の問題に鑑み、本発明は、安全性を損

なうことなく金属リチウムを炭素材料の表層に析出させることが可能な負極を用いて、非水電解質二次電池の高容量化を可能にすることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明は、金属粒子が担持されてなる炭素材料を負極に用いる非水電解質二次電池において、金属粒子が銅(Cu)またはニッケル(Ni)または鉄(Fe)またはクロム(Cr)またはチタン(Ti)またはジルコニウム(Zr)またはバナジウム(V)またはベリリウム(Be)またはカリウム(K)またはプルトニウム(Pu)またはニオブ(Nb)またはこれらの金属を含む合金であることを特徴とする非水電解質二次電池とすることで、負極の充電深度をさらに高くしても、安全性が損なわれず、さらには炭素材料表層にデンドライトが生じることなく、金属リチウムを炭素材料の表層に均一に析出させることを可能とし、上記のごとく問題を解決せんとするものである。

【0012】本発明の非水電解質二次電池の製造にあつては、炭素材料を用いて負極を作製した後、該負極に上記金属粒子を担持させることを特徴とする製造方法か、もしくは上記金属粒子をあらかじめ炭素材料に担持させ、該炭素材料を用いて負極を作製することを特徴とする製造方法を用いる。

【0013】好ましくは、上記担持が高分散担持であることを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0014】また、上記の課題を解決するために、充電状態において、炭素材料表面に金属リチウムを析出させて用いることを特徴とする前述非水電解質二次電池を提供することとしている。また、負極の充電深度を80%以上として用いることを特徴とする前述非水電解質二次電池を提供することとしている。

【0015】

【発明の実施の形態】炭素材料としては、コークス、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフィーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素に代表される炭素質材料や人工黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化MCMB、黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維、黒鉛ウイスキーに代表される黒鉛質材料を用いることができる。

【0016】また、炭素材料の形状は、電極形成の際のハンドリングの良さ、電極形成後の反応表面積やリチウムイオンの拡散性から、粉体状が好ましい。

【0017】金属粒子としては、銅(Cu)またはニッケル(Ni)または鉄(Fe)またはクロム(Cr)をもちいる。これらの金属粒子は、炭素材料に比べて、さらには金属リチウムに比べて、金属リチウムの析出に対して高い活性を示し、また安価であり負極材料として好

ましい。さらにはチタン(Ti)またはジルコニウム(Zr)またはバナジウム(V)またはベリリウム(Be)またはカリウム(K)またはプルトニウム(Pu)またはニオブ(Nb)も用いることができる。

【0018】金属粒子は上記金属を含む合金でもよいし、混合物でもよい。

【0019】さらに、金属粒子は金属リチウムの析出に対する活性を高めるために、その平均粒径は、100オングストローム以下、さらに好ましくは50オングストローム以下であることが好ましい。

【0020】これら金属粒子は、充電末期において金属リチウムが均一に炭素材料表層に析出するために、炭素材料に高分散していることが好ましい。

【0021】金属粒子が高分散担持されてなる炭素材料とは、微粒化された金属粒子が該炭素材料表面に均一分散したものである。

【0022】金属粒子は炭素材料に比べて、さらには金属リチウムに比べて金属リチウムの析出に対して高い活性を示すため、充電末期において、金属リチウムは炭素材料に担持した金属粒子に優先的に析出する。そのため、ここで、金属粒子を炭素材料に高分散させておけば、金属リチウムは炭素材料表層に均一に析出させることが可能となる。

【0023】なお、リチウムイオン電池の負極に銀(Ag)を担持した黒鉛を用いることが本棒等により発表されている(第38回電池討論会、225、(1997))が、これはAgを担持することで、寿命劣化の原因と考えられる活物質間の集電性低下を改善することを図ったものであり、本発明の目的とは全く異なるものである。さらに、Agは充電の際にLiAgの合金化反応によりリチウムが吸蔵され、一方吸蔵されたリチウムは放電時に完全に放出されずに一部がLiAgの状態で存在する。そのため、金属リチウムを黒鉛表面に析出させる場合に比べて容量が低下する問題を有している。

【0024】従って、炭素材料に担持する金属粒子は、リチウムと合金を形成しない、または形成しがたいものを用いることが必要である。なぜなら、充電時リチウムと金属粒子が合金の形で吸蔵されると、吸蔵されたリチウムは完全に放出されずに、一部合金の状態で残り、炭素材料表面に金属リチウムを析出させた場合に比べて放電容量が低下する。

【0025】ここで、負極の充電深度であるが、従来はデンドライトが成長するために負極の充電深度を70%程度に押さえていたが、本発明にかかる二次電池においては、負極の充電深度を80%以上にしても、デンドライトの成長は認められず、炭素材料の容量を最大限に活用することができる。

【0026】また、充電深度を80%以上にすると、負極に金属リチウムの析出も起こりうるが、該金属リチウムは炭素材料の表層に均一に析出するために、デンドラ

イトの成長にはつながらず、安全性を損なうことなく容量を高めることができる。

【0027】さらに、負極の充電深度を100%以上にするか、もしくは積極的に炭素材料表面に金属リチウムを析出させた場合においても、金属リチウムは炭素材料の表層に均一に析出するために、デンドライトの成長は起こらず、安全性を損なわない高容量の非水電解質二次電池とすることができる。

【0028】また、充電深度の最大値であるが、炭素材料表面に金属リチウムを析出させることによる充放電に伴う負極の膨張収縮に起因する集電性の低下を防ぐために、最大200%、さらに好ましくは150%以下とすることが好ましい。

【0029】充電深度とは、炭素材料におけるリチウムのインターカレーションの理論容量 (mAh/g) を100%とした際の充電量であり、例えば黒鉛では372 mAh/gとなる充電量を100%とする。ただし、アモルファス系炭素材料では、この限りではない。

【0030】

【実施例】(実施例1)以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【0031】ニッケルを10wt%高分散担持した黒鉛化MCMB 82.7wt%、ポリフッカビニリデン (PVdF) 8.2wt%、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 9.1wt%を混合したものを厚さ14μmの銅箔上に塗布し、150℃で乾燥させてNMPを蒸発させた。以上の操作を銅箔の両面に対しておこなった後に、プレスをおこない負極とした。プレス後の負極の厚みは120μmであった。

【0032】次に、コバルト酸リチウム65wt%、アセチレンブラック6wt%、ポリビニルアルコール9wt%を溶解した精製水20wt%にオルトリン酸H₃PO₄を0.0002M含む水溶液を厚さ20μmのアルミニウム箔上に塗布し、90℃で乾燥して水を蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこなった後にプレスして正極とした。プレス後の正極の厚さは、170μmであった。

【0033】これらの正・負極板と厚さ26μmのポリプロピレン微多孔性セパレーターを重ねて巻き、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmのステンレスケース中に挿入して角型電池を組み立てた。その後、1MのLiPF₆を含むエチレンカーボネイトと、

ジエチルカーボネイトの混合 (体積比1:1) 電解液を2.5g加えて本発明の実施例の電池(A)とした。ここで、電池(A)の負極の理論容量が400mAh、正極の理論容量が800mAhとなるように各電極の挿入量を調整した。

【0034】(比較例1) 負極に黒鉛化MCMB 81wt%、ポリフッカビニリデン (PVdF) 9wt%、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 10wt%を混合したものを用いた以外は、実施例1と同じにし、比較例の電池(B)とした。ここで、電池(B)の負極の理論容量が400mAh、正極の理論容量が800mAhとなるように各電極の挿入量を調整した。

【0035】これら電池A、Bの負極、正極の理論容量からわかるように正極の充電深度が50%である時、負極の充電深度は100%となる。これらの電池を、20℃において、0.5CmA定電流で充電し、続いて4.2Vの定電圧で2時間充電した後、1CAの電流で2.75Vまで放電した。この条件にて充電することで、正極の充電深度は51%、負極の充電深度は102%となる。この充放電を繰り返して、電池のサイクル寿命特性を測定した。初期の容量を100とした容量保持率と充放電サイクルの結果を図1に示す。

【0036】図1より、比較例の電池(B)は、充放電を繰り返すことにより、その容量が低下しているのに対し、本発明(A)の電池は容量の低下がほとんど見られない。これは、比較例の電池(B)は充放電を繰り返すことで、リチウムのデンドライトが負極に析出して、電池内部で微小短絡が生じて容量が低下しているのに対して、本発明(A)の電池は、負極の黒鉛化MCMBの表面に均一に金属リチウムが析出しており、デンドライトの形成が生じていないためである。

【0037】

【発明の効果】以上述べたように、本発明にかかる金属粒子が担持されてなる炭素材料を非水電解質二次電池の負極に用いることにより、充電末期に金属リチウムを炭素材料の表層に均一に析出させることが可能となり、デンドライトの形成を防ぐことができる。従って、安全性が損なわれることなく非水電解質二次電池の高容量化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる非水電解質二次電池のサイクル寿命特性を示す図。

【図1】

